

FLAME-RETARDANT POLYESTER COMPOSITION

Patent Number: JP62158753
Publication date: 1987-07-14
Inventor(s): OKITA KIYOMI; others: 02
Applicant(s): TORAY IND INC
Requested Patent: JP62158753
Application Number: JP19860000804 19860108
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L67/02 ; C08K3/22 ; C08K3/34 ; C08K5/00 ; C08K5/54
EC Classification:
Equivalents: JP1958681C, JP6089236B

**Abstract**

PURPOSE: To provide the titled compsn. having excellent flame retardance, particularly excellent resistance to fire particle dropping during combustion, excellent mechanical properties and discoloration resistance during residence in molding, by blending an arom. polyester with an organobromine compd., Sb₂O₃, sepiolite and an alkoxysilane.

CONSTITUTION: An arom. dicarboxylic acid (ester forming derivative) is condensed with a diol (ester forming derivative) to obtain an arom. polyester (A) having a relative viscosity of 1.15-2.0 (in 0.5% o-chlorophenol soln. at 25 deg.C). 100pts. (by weight; the same applies hereinbelow) component A is blended with 1-60pts. organobromine compd. (B) having a bromine content of 20% or above (e.g., a brominated polycarbonate), 1-40pts. Sb₂O₃ (C), 0.5-100pts. sepiolite (D) having an average fiber length of 1-100mu, an average fiber diameter of 0.01-0.5mu, and an aspect ratio of 10 or above, mainly composed of hydrated magnesium silicate of formula I and 0.001-5pts. alkoxysilane (E) of formula II [wherein R<6> is a 1-20 C org. group (having S, O, N, etc.); R<7> is a 1-15 C hydrocarbon group; n is 0-3].

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-89236

(24)(44)公告日 平成6年(1994)11月9日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P E	8933-4 J		
C 0 8 K 3/22	K J R	7242-4 J		
3/34	K J S	7242-4 J		
5/54	K K E	7242-4 J		

// (C 0 8 L 67/02

発明の数1(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願昭61-804

(22)出願日 昭和61年(1986)1月8日

(65)公開番号 特開昭62-158753

(43)公開日 昭和62年(1987)7月14日

(71)出願人 999999999

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 興田 清己

愛知県名古屋市港区大江9番地の1 東レ
株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 米谷 起一

愛知県名古屋市港区大江9番地の1 東レ
株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 井上 俊英

愛知県名古屋市港区大江9番地の1 東レ
株式会社名古屋事業場内

(74)代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

審査官 佐藤 健史

(56)参考文献 特開 昭50-49361(JP,A)

特開 昭60-223855(JP,A)

(54)【発明の名称】 難燃性ポリエステル組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)芳香族ポリエステル100重量部に対して

(B)有機臭素化合物 1~60重量部、

(C)三酸化アンチモン 1~40重量部、

(D)セピオライト 0.5~100重量部および

(E)アルコキシシラン 0.001~5重量部

を配合させたことを特徴とする難燃性ポリエステル組成物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は難燃性、成形滞留時の着色および機械的性質の改良された難燃性ポリエステル組成物に関し、主としてエンジニアリングプラスチック成形品に利用されるものである。

2

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどに代表される芳香族ポリエステルは、そのすぐれた諸特性を利用して機械部品、電気部品、自動車部品などに用途が拡大されつつある。一方、これらの工業用材料には一般の化学的、物理的諸特性のバランス以外に、火災に対する安全性、すなわち難燃性が強く要求されており、現状では難燃性の付与が芳香族ポリエステルの用途拡大のために、必須条件になっているといっても過言ではない。

10

一方ポリブチレンテレフタレート(PBT)に代表される芳香族ポリエステルに難燃性付与剤として有機臭素化合物、難燃性付与剤として三酸化アンチモンを併用することはよく知られている。しかしながら、これら有機臭素化合物と三酸化アンチモンを配合することによって燃焼

速度を抑制することはできるが、燃焼時に火粒の落下を生じることについては依然未解決のままであり、いくつかの検討がなされてきた。なかでも特開昭50-49361号公報などに示されるアスベストを併用する方法は比較的すぐれた方法である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記の方法を用いた場合、アスベスト自体が有毒物質であるため取り扱い上問題があるほか、成形時の流動性が不良になる、成形機内で長時間滞留させると物性低下が起こるほか成形品の外観を著しく低下させるなどの問題点があった。

そこで本発明者らは、芳香族ポリエステル難燃化における上記問題点を改良すべく鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

したがって本発明の目的は取扱い上、問題がなく、長時間成形滞留した場合における成形品の着色を防止でき、成形時の流動性、難燃性、特に燃焼時の火粒滴下抵抗性にすぐれ、かつ良好な機械的性質および成形品外観を具備する難燃性ポリエステル組成物を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

上記問題点を解決するための手段として本発明の難燃性ポリエステル組成物は、

- | | |
|---------------|---------------|
| (A) 芳香族ポリエステル | 100重量部に対して |
| (B) 有機臭素化合物 | 1~60重量部、 |
| (C) 三酸化アンチモン | 1~40重量部、 |
| (D) セビオライト | 0.5~100重量部および |
| (E) アルコキシシラン | 0.001~5重量部 |

を配合させるものである。

以下、本発明の構成を更に具体的に説明する。

本発明において用いる(A)芳香族ポリエステルとは、芳香環を重合体の連鎖単位に有するポリエステルで、芳香族ジカルボン酸(あるいは、そのエステル形成性誘導体)とジオール(あるいはそのエステル形成性誘導体)とを主成分とする化合物類を縮合反応して得られる重合体ないしは共重合体である。

ここでいう芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、2,5-アントラセンジカルボン酸、2,6-アントラセンジカルボン酸、4,4'-p-ターフェニレンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸などであり、テレフタル酸が好ましく使用できる。

これらの芳香族ジカルボン酸は二種以上を混合して使用

してもよい。なお少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸とともにアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸を一種以上混合使用することができる。

また、ジオール成分としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどの脂環族ジオールなど、およびそれらの混合物などが挙げられる。なお、少量であれば分子量400~6,000の長鎖ジオールすなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどを一種以上共重合せしめてもよい。

具体的な芳香族ポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレート、20 ポリエレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレン-1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレートなどのほか、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレートなどのような共重合ポリエステルが挙げられる。これらのうち、機械的性質、成形性などのバランスのとれたポリブチレンテレフタレートおよびポリエチレンテレフタレートが好ましく使用できる。

本発明において使用する芳香族ポリエステルは、0.5%のo-クロルフェノール溶液を25°Cで測定した相対粘度が1.15~2.0、とくに1.3~1.85のものが好ましい。

次に本発明において(B)成分として用いられる有機臭素化合物は、分子中に臭素原子を有するものであり、通常難燃剤として使用されている公知の有機臭素化合物を意味し、特に臭素含有量20重量%以上のものが好ましい。具体的にはヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモトルエン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニル、ヘキサブロモシクロデカン、デカブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモジフェニルエーテル、ビス(ペンタブロモフェノキシ)エタン、エチレンビス-(テトラブロモフタルイミド)、テトラブロモビスフェノールA等の低分子量有機臭素化合物、臭素化ポリカーボネート(例えば臭素化ビスフェノールAを原料として製造されたポリカーボネートオリゴマー)、臭素化エポキシあるいは臭素化フェノキシ化合物(例えば臭素化ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジエポキシ化合物や臭素化エポキシオリゴマー、臭素化エポキシポリマー、臭素化フェノキシポリマー)、ポリ(臭素化ベンジルアクリレート)、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭

素化ビスフェノールA、塩化シアヌルおよび臭素化ビスフェノールの縮合物、臭素化ポリスチレン等のハロゲン化されたポリマーやオリゴマーあるいは、これらの混合物が挙げられ、なかでも臭素化エポキシオリゴマーおよびポリマー、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネートおよび塩化シアヌル/臭素化ビスフェノールの重縮合物が好ましく、特にp-tert-ブチルフェノール、トリブロムフェノールなど1価のフェノールで末端封鎖したテトラブロモビスフェノールAを原料とする臭素化ポリカーボネートあるいはそのビスフェノールAポリカーボネートとの共重合体が好ましく使用できる。

これらの有機臭素化合物(B)の添加量は、芳香族ポリエステル100重量部当り、1~60重量部、好ましくは5~30重量部である。添加量が1重量部未満では、難燃性が十分でなく、60重量部を越えると組成物の物性が低下するので好ましくない。

また本発明において(C)成分として用いる三酸化アンチモンは、通常ポリエステル100重量部当りの難燃助剤として用いられるものなら、特に制限はない。また、三酸化アンチモンと共に五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、酸化ジルコニウム、硫化亜鉛、硫酸バリウム等を併用してもよい。

本発明における三酸化アンチモンの添加量は芳香族ポリエステル100重量部当り、1~40重量部、好ましくは3~20重量部であり、特に組成物中の臭素原子2~5個当り、アンチモン原子1個の割合で加えるのが好ましい。更に本発明で用いる(D)成分のセピオライトとは、主成分が次の式(1)で示される含水ケイ酸マグネシウムである。



セピオライトの結晶構造は板状の微細結晶部および空孔の交互のくり返しからなる多孔質構造によって構成されており、アスベスト、タルクなどとは本質的に異なるものである。

本発明に使用するセピオライトは各々、酸化マグネシウム、酸化ケイ素としてマグネシウムを13~33重量%、ケイ素を43~63重量%含有するものが好ましく、マグネシウムを18~28重量%、ケイ素を48~58重量%含有するものがより好ましい。また、強熱減量は5~15%が好ましく、鉄、カルシウム、カリウム、ナトリウム、チタンなどを各々、酸化物として数%以下含有していてもよい。本発明に使用するセピオライトは、平均繊維長が1~100μ、好ましくは3~30μ、平均繊維径が0.01~0.5μ、好ましくは0.05~0.3μの繊維状で、アスペクト比が10以上のものが好ましい。

本発明において使用するセピオライトの量は、芳香族ポリエステル100重量部に対して0.5~100重量部、好ましくは2~60重量部である。添加量が0.5重量部未満の場合は、難燃性芳香族ポリエステルの燃焼時の火粒の落下

抵抗性が不十分であり、100重量部を越えた場合には機械的性質を損なう傾向があり、いずれも好ましくない。セピオライトは繊維状であってもアスベストとは組成および結晶構造が異なるため人体に対する毒性は認められず、しかもアスベスト以上の火粒落下抵抗性および成形流動性を有する。

次に本発明において(E)成分として用いるアルコキシシランは次の一般式(II)で示されるものである。



(ここでRⁿは炭素数1~30の有機基であり、イオウ、酸素、チッ素原子などを含有していてもよい。R'は炭素数1~15の炭化水素基である。nは0~3の整数である)の好ましい例は、メチル基、グリシジル基、アミノ基などである。(II)式のアルコキシシランの好ましい具体例としては、例えばジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリオブプロキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチル-sec-オクチルオキシシラン、メチルトリフエノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、テトラ-2-エチルヘキシルシリケート、テトラノニルシリケート、テトラトリデシルシリケート、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-メタクリロプロビルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロビルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロビルメチルジメトキシシラン、N-β(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロビルトリメトキシシラン、γ-アニリノプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらのうちγ-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどがより好ましく、中でもγ-グリシドキシプロビルトリメトキシシランが最も好ましい。

(E)成分のアルコキシシランの添加量は、芳香族ポリエステル100重量部に対して、0.001~5重量部であり、好ましくは0.05~1重量部である。添加量が0.001重量部未満では、成形品の着色防止効果が小さく、一方5重量部を越えた場合には機械的性質を低下させる傾向があり好ましくない。

本発明の組成物においては上記(A)~(E)成分の他、必須ではないがガラス繊維を(A)成分100重量部に対して0~200重量部配合させることが好ましい。ガラス繊維としては、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。また、ガラス繊維はエチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ

樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていても良く、またシラン係、チタネート系などのカップリング剤、その他の表面処理剤で処理されていても良い。ガラス繊維を添加する場合の量は、芳香族ポリエステル100重量部当り、1～200重量部であり、より好ましくは5～100重量部である。

本発明の組成物は、本発明の目的を損わない範囲で、通常の添加剤、例えば紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、染料および顔料を含む着色剤、酸化防止剤、他の熱可塑性樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマー、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル/酢酸ビニル共重合体）などをさらに含有することができる。これらの添加剤は1種または2種以上を併用して使用し得る。

本発明の組成物の製造方法は特に限定されるものではないが、好ましくは芳香族ポリエステル、有機臭素化合物、三酸化アンチモン、セビオライト、特定のアルコキシシランさらに必要に応じてガラス繊維などを押出機を使用して熔融混練する方法が挙げられる。

本発明のポリエステル組成物は射出成形、押出成形などの通常の方法で容易に形成することが可能であり、得られた成形品は優れた性質を発揮する。

〔実施例〕

*

表

—

1

		“エードプラス”添加量 (重量部)	GPTS添加量 (重量部)	外観*		燃焼性**		引張強度 (kg/cm ²)		アイゾット衝撃 強さ (kg cm/cm)	
				成形サイクル (イ)	成形サイクル (ロ)	成形サイクル (イ)	成形サイクル (ロ)	成形サイクル (イ)	成形サイクル (ロ)	成形サイクル (イ)	成形サイクル (ロ)
実施例	1	1	0.1	○	○	nV-0	nV-0	1350	1300	8.5	7.5
	2	5	0.1	○	○	nV-0	nV-0	1400	1360	10.0	8.5
	3	10	0.1	○	○	nV-0	nV-0	1420	1370	9.5	8.0
	4	50	0.1	○	○	nV-0	nV-0	1470	1410	9.0	7.5
	5	5	0.005	○	○～△	nV-0	nV-0	1350	1290	9.5	7.5
	6	5	0.01	○	○	nV-0	nV-0	1380	1320	9.5	8.0
	7	5	0.5	○	○	nV-0	nV-0	1400	1350	10.0	8.5
	8	5	3.0	○	○	nV-0	nV-0	1390	1330	9.5	8.0
比較例	1	—	0.1	○	○	dV-0	dV-0	1250	1240	6.5	4.5
	2	5	0.0005	△	×	nV-0	nV-0	1330	1210	8.0	3.5
	3	5	10	○	○	V-2	V-2	1270	1240	8.5	7.0
	4	アスベスト 5	0.1	△	×	nV-0	nV-0	1300	1210	6.5	4.5

注：* 外観 ○：良好、△：やや良好、×：不良

** 燃焼性 nV-0：燃焼中火粒滴下しないV-0、dV-0：燃焼中試験片の一部が落下するV-0

表-1の結果から本発明のセビオライトと共に特定のアルコキシシランを特定量含有する組成物は、燃焼試験時火粒の落下がなく、成形機内に長時間滞留させても着色

* 以下、実施例を挙げて本発明の効果をさらに詳述する。
実施例1～8、比較例1～4

相対粘度1.47のポリブチレンテレフタレート100重量部に対して、臭素化ポリカーボネート（帝人化成（株）製FG-7500）20重量部、三酸化アンチモン7重量部、ガラス繊維（チョップストランド）50重量部、セビオライト（“エードプラス”武田薬品（株））およびァーグリンシドキシプロビルトリメトキシシラン（GPTS）を第1表に示した割合で添加し、リボンブレンダーで混合後、40mmφ押出機を使用し、250℃で熔融混練-ベレット化した。次に得られたベレットを250℃に設定した2オンスのスクリーインライン型射出成形機を使用して金型温度80℃、成形サイクル（射出時間/冷却時間/中間時間）10秒/15秒/10秒（成形サイクル（イ））で成形し、ASTM-1号ダンベル、1/2”幅アイゾット衝撃試験片および燃焼試験片（1/16”×1/2”×5”）を各々得た。また、成形サイクル（射出時間/冷却時間/中間時間）を10秒/15秒/40秒（成形サイクル（ロ））に変えたのみで、他の条件は同じにして上記と同様に2種の試験片を得た。

これらの試験片について、外観観察を行なうと共にUL94規格にしたがい垂直型燃焼テストを、ASTM-D638企画にしたがい引張テストを、ASTM-D256にしたがいアイゾット衝撃試験を行なった。これらの結果を第1表に示す。

がなく、かつ機械的性質が大幅に向上することが明らかである。

実施例9～15、比較例5

相対粘度1.45のポリブチレンテレフタレート100重量部
に対して、臭素化ポリカーボネート（帝人化成（株）製
FG-7500）20重量部、三酸化アンチモン7重量部、ガラ
ス繊維（チョップストランド）50重量部、セビオライト*

表

-

2

*（“エードプラス”武田薬品（株））5重量部および表
-2に示したアルコキシシラン0.1重量部を添加するほ
かは、実施例1と同じ方法で押出し成形評価を行った。
結果を表-2に示す。

例			アルコキシシラン	外観*		燃焼性**		引張強度 (kg/cm ²)		アイゾット衝撃 強さ (kg cm/cm ²)	
				成形サ イクル (I)	成形サ イクル (II)	成形サ イクル (I)	成形サ イクル (II)	成形サ イクル (I)	成形サ イクル (II)	成形サ イクル (I)	成形サ イクル (II)
実施例	9	γ-(2-アミノエチル)アミノ プロピルトリメトキシシラン	○	○	nV-0	nV-0	1380	1330	9.5	7.5	
	10	メチルトリメトキシシラン	○	○	nV-0	nV-0	1390	1350	9.0	7.0	
	11	ジメチルジメトキシシラン	○	○	nV-0	nV-0	1370	1320	8.5	7.0	
	12	γ-メタクリロキシプロピルト リメトキシシラン	○	○	nV-0	nV-0	1400	1340	10.0	8.5	
	13	ビニルトリメトキシシラン	○	○~△	nV-0	nV-0	1370	1320	8.5	6.5	
	14	ビニルトリメトキシシラン	○	○~△	nV-0	nV-0	1380	1330	8.0	6.5	
	15	γ-クロロプロピルトリメトキ シシラン	○	○	nV-0	nV-0	1390	1350	9.5	7.5	
比較例	5	無添加	△	×	nV-0	nV-0	1330	1200	9.0	3.5	

注：* 外観 ○：良好、△：やや良好、×：不良

** 燃焼性 nV-0：燃焼中火粒滴下しないV-0

表-2の結果から本発明の特定のアルコキシシランを含
有する組成物は、成形機内に長時間滞留しても着色せ
ず、かつ機械的性質の低下が極めて少ないことが明らか
である。

〔発明の効果〕

本発明の組成物は芳香族ポリエステルに特定量の有機臭
素化合物、三酸化アンチモン、セビオライトおよびアル※30

※コキシシランを配合させたものであるため次の効果を奏
する。

- (1) 難燃性、特に燃焼時火粒落下抵抗性に優れる。
- (2) 成形滞留時の着色が防止される。
- (3) 引張強さ、耐衝撃性等の機械的性質に優れる。
- (4) 成形品の外観が美しい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.³

C 0 8 L 69:00)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所